

03.07.11

Об уравнении состояния и свойствах различных полиморфных модификаций кремния и германия

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии ДагНЦ РАН,
Махачкала, Россия

E-mail: mahmag4@mail.ru

(Поступила в Редакцию 10 мая 2016 г.

В окончательной редакции 15 ноября 2016 г.)

Исходя из парного межатомного потенциала Ми–Леннарда-Джонса и модели кристалла Эйнштейна получены уравнение состояния и барические зависимости решеточных свойств для различных полиморфных модификаций кремния и германия. Показано, что для полупроводниковой фазы лучшие результаты получаются при использовании межатомного потенциала упругого типа, а для металлизированных фаз — при использовании межатомного потенциала пластичного типа, глубина потенциальной ямы которого намного меньше. Рассчитаны барические зависимости решеточных свойств вдоль изотермы 300 К и оценены скачки свойств при фазовом переходе из алмазной структуры в структуру β -Sn как для кремния, так и для германия. Получено хорошее согласие с экспериментальными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00041_а и программы Президиума РАН (программа № I.11П(1)).

DOI: 10.21883/FTT.2017.06.44478.170

1. Введение

Известно [1–12], что при сжатии кремния или германия наблюдается фазовый переход (ФП) первого рода, при котором алмазная структура (Si I или Ge I) переходит в объемно центрированную тетрагональную структуру β -Sn (Si II или Ge II). При этом межатомные связи в Si и Ge переходят из ковалентного типа в металлический. При дальнейшем сжатии структура β -Sn переходит в другие более плотные полиморфные модификации. И хотя было предложено много теоретических методов расчета уравнения состояния различных кристаллических модификаций Si и Ge [8–12], природа барической металлизации не вполне ясна. В частности, неясна природа необратимости ФП из алмазной структуры (cd-фаза) в структуру β -Sn (tin-фаза).

Используемые для изучения уравнения состояния данных фаз различные (как численные, так и аналитические) методы содержат в своем формализме подгоночные константы, которые лишены физического смысла. В связи с этим остается неясным постоянство этих констант при сжатии либо нагреве. Это делает результаты, полученные такими методами, неоднозначными и не позволяет изучить природу барической металлизации полупроводников. В частности, до сих пор не изучены изменения решеточных свойств при ФП $cd \rightarrow tin$ как для кремния, так и для германия.

В настоящей работе предложен сравнительно простой метод расчета зависимости давления P от объема V и температуры T , который не содержит никаких подгоночных постоянных. На основе этого метода изучены барические зависимости решеточных свойств различных

полиморфных модификаций Si и Ge. Полученные результаты показали хорошее согласие с экспериментальными данными.

2. Метод расчета решеточных свойств кристалла

Представим парное межатомное взаимодействие в кристалле однокомпонентного вещества в виде потенциала Ми–Леннарда-Джонса, имеющего вид

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (1)$$

где D и r_0 — глубина и координата минимума потенциала, $b > a \geq 1$ — параметры.

Тогда температуру Дебая можно определить с помощью выражения [13,14]

$$\Theta = A_w \xi \left[-1 + \left(1 + \frac{8D}{k_B A_w \xi^2} \right)^{1/2} \right], \quad (2)$$

где k_B — постоянная Больцмана, функция A_w возникает из-за учета энергии „нулевых колебаний“ атомов в кристалле,

$$A_w = K_R \frac{5k_n a b (b+1)}{144(b-a)} \left(\frac{r_0}{c} \right)^{b+2}, \quad K_R = \frac{\hbar^2}{k_B r_0^2 m}, \quad \xi = \frac{9}{k_n}, \quad (3)$$

m — масса атома, \hbar — постоянная Планка, k_n — первое координационное число, $c = [6k_p V / (\pi N)]^{1/3}$ — расстояние между центрами ближайших атомов, k_p — коэффициент упаковки структуры, V и N — объем и число атомов в кристалле простого вещества.

Используя для колебательного спектра одноатомного кристалла модель Эйнштейна и приближение „взаимодействия только ближайших соседей“, для удельной свободной энергии Гельмгольца можно принять выражение [15]

$$\frac{F}{N} = \left(\frac{k_n}{2}\right) DU(R) + 3k_B \Theta_E \left\{ \left(\frac{1}{2}\right) + \left(\frac{T}{\Theta_E}\right) \times \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta_E}{T}\right) \right] \right\}, \quad (4)$$

где Θ_E — температура Эйнштейна, которая связана с температурой Дебая соотношением [15]:

$$\Theta = (4/3)\Theta_E,$$

$R = r_0/c$ — линейная относительная плотность кристалла, функция потенциальной энергии в соответствии с (1) равна

$$U(R) = \frac{aR^b - bR^a}{b - a}.$$

Исходя из (2)–(4) можно рассчитать решеточные свойства кристалла при данных значениях V/N и T , если известны параметры межатомного потенциала (1) и структура кристалла. Для термического уравнения состояния и изотермического модуля упругости B_T можно получить:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \left[\frac{k_n}{6} DU'(R) + 3k_B \Theta_E \gamma E_w(y)\right] \frac{N}{V}, \quad (5)$$

$$B_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = P + \left[\frac{k_n}{18} DU''(R) + 3k_B \Theta_E \gamma (\gamma - q) E_w(y) - \gamma^2 T \frac{C_v(y)}{N}\right] \frac{N}{V}. \quad (6)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$C_v = 3Nk_B \frac{y^2 \exp(y)}{[\exp(y) - 1]^2}, \quad E_w(y) = 0.5 + \frac{1}{[\exp(y) - 1]},$$

$$y = \frac{\Theta_E}{T} = \frac{3\Theta}{4T}, \quad U'(R) = R \left[\frac{\partial U(R)}{\partial R}\right] = \frac{ab(R^b - R^a)}{b - a},$$

$$U''(R) = R \left[\frac{\partial U'(R)}{\partial R}\right] = \frac{ab(bR^b - aR^a)}{b - a}, \quad (7)$$

где C_v — изохорная теплоемкость кристалла по модели Эйнштейна [15].

В соответствии с (2) первый, второй и третий параметры Грюнайзена имеют вид

$$\gamma = -\left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln V}\right)_T = \frac{b + 2}{6(1 + X_w)}, \quad X_w = \frac{A_w \xi}{\Theta},$$

$$q = \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln V}\right)_T = \gamma \frac{X_w(1 + 2X_w)}{(1 + X_w)},$$

$$z = -\left(\frac{\partial \ln q}{\partial \ln V}\right)_T = \gamma(1 + 4X_w) - 2q$$

$$= \gamma \left(\frac{1 + 3X_w}{1 + X_w}\right) = \frac{(b + 2)}{6} \frac{(1 + 3X_w)}{(1 + X_w)^2}. \quad (8)$$

Изобарный коэффициент теплового объемного расширения можно рассчитать по уравнению Грюнайзена [15]:

$$\alpha_p = \frac{\gamma C_v}{VB_T} = \frac{\gamma C_v}{NB_T [\pi r_0^3 / (6k_p)]} \left(\frac{V_0}{V}\right), \quad V_0 = N \frac{\pi r_0^3}{6k_p}. \quad (9)$$

Изобарную теплоемкость определим в виде [15]

$$C_p = C_v(1 + \gamma \alpha_p T).$$

Из формул (2), (3) и (8) видно, что при $V/V_0 \rightarrow 0$ (т.е. при $X_w \rightarrow \infty$ или $P \rightarrow \infty$) выполняются следующие предельные соотношения:

$$\lim_{V/V_0 \rightarrow 0} \Theta = \Theta_{\max} = \frac{4k_n D}{9k_B}, \quad \lim_{V/V_0 \rightarrow 0} \gamma = \gamma_{\min} = 0,$$

$$\lim_{V/V_0 \rightarrow 0} q = q_{\max} = \frac{b + 2}{3}, \quad \lim_{V/V_0 \rightarrow 0} z = z_{\min} = 0.$$

При этом с ростом давления функция $z(X_w)$ сначала достигает максимума при $X_w = 1/3$: $z_{\max} = 3(b + 2)/16$. Затем она уменьшается до нуля: $z_{\min} = 0$.

Полученные выражения (2)–(9) позволяют рассчитать зависимость как уравнения состояния, так и указанных решеточных свойств от аргументов $V/V_0 = (c/r_0)^3 = R^{-3}$ и температуры T для данной структуры одноатомного кристалла (т.е. при данных значениях k_n и k_p), если известны все четыре параметра межатомного потенциала (1). Как было показано в [16] на примере железа, данный формализм при корректном определении параметров межатомного потенциала (1) позволяет получить результаты, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными.

3. О параметрах межатомного потенциала для кремния и германия

Для расчетов возьмем кремний и германий: $m(\text{Si}) = 28.09$ а.м.у., $m(\text{Ge}) = 72.59$ а.м.у. При нормальных условиях ($T = 300$ К и $P = 0$) они имеют структуру алмаза (сд-фаза): $k_n = 4$, $k_p = 0.3401$. Значение координаты минимума потенциала (1) для Si и Ge было определено в [13,17] исходя из мольного объема при $T = 0$ К и $P = 0$:

$$r_0 = \left(\frac{6k_p V_0}{\pi N}\right)^{1/3}. \quad (10)$$

Поскольку для Si и Ge при $R = r_0/c = (V_0/V)^{1/3} = 1$ выполняется $X_w(1) = A_w(1)\xi/\Theta(1) \ll 1$, параметры межатомного потенциала (1) b и a с хорошей точностью можно определить из первого параметра Грюнайзена и производной модуля упругости по давлению ($B'(P) = \partial B_T / \partial P$) при $T = 0$ К и $P = 0$ по формулам [13,17]

$$b = 6\gamma_0 - 2, \quad a = 3[B'(P)_0 - 2] - b. \quad (11)$$

Таблица 1. Экспериментальные данные для Si и Ge и рассчитанные по ним параметры межатомного потенциала (1).

Кристалл	V_0 , cm ³ /mol [13,17]	r_0 , nm (10)	γ_0 [18]	b (11)	$B'(P)_0$ [19]	a (11)	B_0 , GPa [20]	D_b , eV/atom (12)	L_0 , eV/atom [21]	D_s , eV/atom (12)	ΔD , eV/atom	d , eV/atom
Si	12.054	0.2351	1.00 ± 0.03	4.00	4.16 ± 0.07	2.48	97.7	5.54	4.64	2.32	3.22	0.450
Ge	13.630	0.245	1.05 ± 0.03	4.30	4.35 ± 0.06	2.75	74.9	4.03	3.88	1.94	2.09	0.075

Таблица 2. Рассчитанные для структуры алмаза ($k_n = 4$, $k_p = 0.3401$) значения температуры Дебая, первого, второго и третьего параметров Грюнайзена, а также отношения $X_w(1) = A_w(1)\xi/\Theta(1)$ из (8) при $R = r_0/c = 1$

Кристалл	D/k_B , К	$\Theta(1)$, К	$\gamma(1)$	$q(1) \cdot 10^3$	$z(1)$	$X_w(1) \cdot 10^3$	Θ_{\max} , К
Si	64286.16	850.185	0.996	3.747	1.004	3.747	114287
	26921.28	549.058	0.994	5.803	1.006	5.803	47860
Ge	46764.12	482.222	1.046	3.063	1.053	2.292	83136
	22511.76	334.147	1.046	4.420	1.054	4.210	40021

Примечание. В последнем столбце представлены значения максимума температуры Дебая при $V/V_0 = 0$. В первой строке для каждого кристалла показаны результаты для D_b , во второй строке — для D_s .

Эти значения r_0 , b и a представлены в табл. 1. Исходя из величины b значения максимумов для второго и третьего параметров Грюнайзена будут равны для Si

$$q_{\max}(V/V_0 = 0) = 2.0, \quad z_{\max}(X_w = 1/3) = 1.125,$$

для Ge

$$q_{\max}(V/V_0 = 0) = 2.1, \quad z_{\max}(X_w = 1/3) = 1.181.$$

Что касается D — глубины потенциала (1), то, как было показано в [13,17], эту величину для ковалентных кристаллов можно получить двумя путями: из модуля упругости (B_0) и из удельной энергии атомизации (L_0) кристалла при $T = 0$ К и $P = 0$

$$D_b = \frac{18B_0V_0}{k_n a b N} = D_s + \Delta D, \quad D_s = \frac{L_0}{k_n/2}. \quad (12)$$

Для металлов эти две формулы дают одинаковый результат, а для ковалентных кристаллов глубина межатомного потенциала, восстановленная из модуля упругости (D_b), приблизительно в 2 раза больше величины, которая следует из энергии атомизации кристалла (D_s). При этом разница $\Delta D = D_b - D_s$ для кристаллов из элементов подгруппы углерода (алмаз, Si, Ge, α -Sn, Pb) уменьшается с ростом массы атома m и для свинца становится равной нулю: $\Delta D(P_b) \approx 0$. Поскольку выполняется $\Delta D \approx D_b/2$, был сделан вывод, что внутри ковалентного кристалла связь между парой атомов является двойной. Но эти две связи у атома не равнозначны по величине: одна „слабая“, а другая „сильная“ [13, гл. 3; 17]. Величина $D_s/2 = L_0/k_n$ в (12) — это энергия связи электрона с „чужим“ ионом, т.е. это одно из двух звеньев „слабой“ связи. Величина $\Delta D/2 = (D_b - D_s)/2 = D_s/2 + d$ — это энергия связи электрона со „своим“ ионом или одно из двух звеньев „сильной“ связи, причем разница между энергиями „сильной“ и „слабой“ связи $d = \Delta D - (D_b/2)$ растет

с ростом D_b либо при уменьшении массы атома m . Было показано, что разница между энергиями „сильной“ и „слабой“ связи d определяет энергию, благодаря которой обобщенный в ковалентной связи валентный электрон локализуется вблизи „своего“ иона.

Особенностью данной двойной связи между парой атомов является то, что для ее разрушения достаточно оборвать „слабую“ связь. Было показано [13,17,22], что энергия всей межатомной связи D_b проявляется при упругой (обратимой) деформации, а энергия „слабой“ связи D_s проявляется при пластической (необратимой) деформации ковалентного кристалла. Из значения D_b необходимо рассчитывать такие параметры, при измерении которых не происходит разрыва межатомных связей: скорость звука, температуру Дебая, коэффициент теплового расширения. При пластической (необратимой) деформации ковалентного кристалла рвутся только „слабые“ звенья связи, и глубина потенциала (1) определяется величиной D_s . Поэтому исходя из величины D_s определяются такие (связанные с разрывом межатомных связей) параметры, как энергия сублимации, энергия активационных процессов (образования вакансий и самодиффузии) и удельная поверхностная энергия. Оба эти значения глубины потенциала (1) представлены в табл. 1: D_b — для упругой (обратимой) деформации, D_s — для пластической (необратимой) деформации Si и Ge.

В табл. 2 представлены рассчитанные из параметров межатомного потенциала (1) для алмазной структуры (сд-фазы) Si и Ge при $R = 1$ (т.е. при $P \cong 0$) значения: температура Дебая, первый, второй и третий параметры Грюнайзена, величина $X_w(1) = A_w(1)\xi/\Theta(1)$. Там же представлена величина Θ_{\max} — значение максимума температуры Дебая при $V/V_0 = 0$. В первой строке для каждого кристалла показаны результаты для упругой (обратимой) деформации (т.е. полученные из D_b), а во второй строке — для пластической (необратимой) деформации (т.е. полученные из D_s).

Экспериментальные оценки температуры Дебая и параметра Грюнайзена лежат в следующих интервалах: для кремния $\Theta = 638-648.8$ К и $\gamma = 1 \pm 0.03$; для германия $\Theta = 373.3-374$ К и $\gamma = 1.05 \pm 0.03$ [13,18]. Из сравнения видно, что экспериментальные значения Θ находятся между значениями, полученными при использовании величин D_b и D_s .

Отметим, что в выражениях (2)–(10) не учитываются ни вакансии в решетке, ни самодиффузия атомов, поскольку, как показано в [22], их влияние при сжатии Si или Ge становится пренебрежимо малым. Здесь, так же как и в [22], не учитывается вклад в решеточные параметры электронной подсистемы, поскольку потенциал (1) описывает парное взаимодействие нейтральных атомов.

Возникает вопрос: насколько точны будут расчеты по представленным здесь сравнительно простым аналитическим выражениям? Ответ на этот вопрос применительно к различным полиморфным модификациям Si и Ge приведен далее.

4. Расчет уравнения состояния для кремния и германия

На рис. 1 показана зависимость $P(V/V_0)$ для α -фазы кремния. Символами показаны экспериментальные данные [23]: кружки — данные Бриджмена, звездочки — рентгеновские (X -ray) данные. Линиями показаны результаты расчетов. Наши расчеты при $T = 300$ К для потенциалов упругого и пластического типов показаны линиями 1 и 4. Линией 2 показаны результаты, полученные по трем эмпирическим уравнениям:

а) уравнение Мурнагана–Берча [24, С. 177]

$$P(x) = 1.5B_0 \frac{(1-x^2)}{x^7} \left[1 + \frac{3}{4}(B'_0 - 4) \frac{(1-x^2)}{x^2} \right], \quad (13)$$

б) уравнение Хольцапфеля [24, С. 177]

$$P(x) = 3B_0 \frac{(1-x)}{x^5} \exp \left[\frac{3}{2}(B'_0 - 3)(1-x) \right], \quad (14)$$

в) уравнение Винета, которое имеет вид [23,24]

$$P(x) = 3B_0 \frac{(1-x)}{x^2} \exp \left[\frac{3}{2}(B'_0 - 1)(1-x) \right]. \quad (15)$$

Здесь $x = (V/V_0)^{1/3} = 1/R$. Для α -фазы Si были взяты значения $B_0 = 97.8$ ГПа, $B'_0 = 4.1$ [23].

Как видно из рис. 1, все три уравнения дают практически сливающиеся в линию 2 результаты. Кроме того, как показано в [23] (см. рис. 1 указанной работы), уравнение (15) также хорошо совпадает с уравнениями состояния типа Suzuki, Poirier–Tarantola и Tait, которые приведены в [23].

Линией 3 показаны результаты, полученные по уравнению состояния Квона–Кима [25], которые при

$B_0 = 97.8$ ГПа хорошо согласуются с X -ray данными для α -фазы кремния (Si I) [23]

$$P(V/V_0) = B_0[1 - (V/V_0)]. \quad (16)$$

На рис. 2 приведена зависимость $P(V/V_0)$ для α -фазы германия. Символами показаны экспериментальные дан-

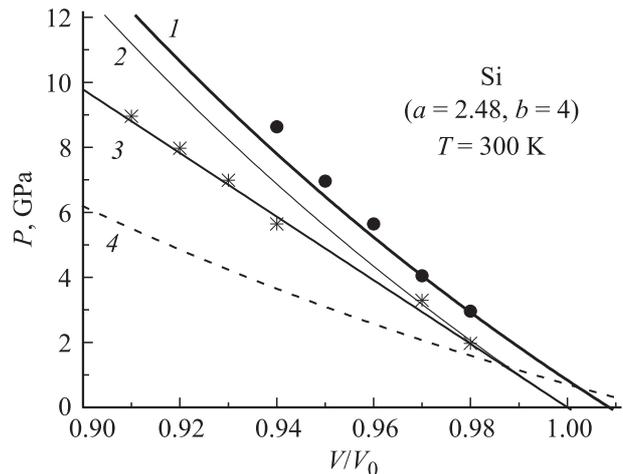


Рис. 1. Уравнение состояния кремния со структурой алмаза (α -фаза). Символами представлены экспериментальные данные [23]: кружки — данные Бриджмена, звездочки — X -ray данные. Линии 1 и 4 — наши расчеты с потенциалами упругого (для D_b) и пластического (для D_s) типа при $T = 300$ К, 2 — расчеты по уравнениям Мурнагана–Берча, Винета и Хольцапфеля (13)–(15), 3 — расчеты по уравнению Квона–Кима (16).

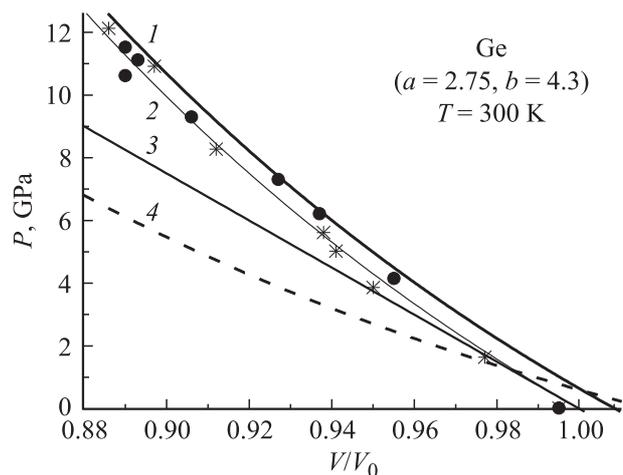


Рис. 2. Уравнение состояние α -фазы германия. Символами показаны экспериментальные данные [2] (см. рис. 2 указанной работы). Кружки и звездочки — результаты измерений методами ungasketed cell и gasketed cell соответственно. Наши расчеты при $T = 300$ К для потенциалов упругого и пластического типов показаны линиями 1 и 4. Линией 2 показаны результаты, полученные по уравнениям (13)–(15), 3 — расчет по уравнению состояния (16).

ные из [2] (см. рис. 2 указанной работы): кружки и звездочки — результаты измерений методами ungasketted cell и gasketted cell соответственно. Наши расчеты при $T = 300$ К для потенциалов упругого и пластичного типов показаны линиями 1 и 4. Линией 2 показаны результаты, полученные по эмпирическим уравнениям (13)–(15), а линией 3 — расчет по уравнению состояния (16). В уравнениях (13)–(16) для cd -фазы Ge взяты значения $B_0 = 74.9$ ГПа [2,20] и $B'_0 = 4.35$ [19].

Как видно из рис. 1 и 2, полученное уравнение состояния (5) с параметрами межатомного потенциала упругого типа (т.е. с глубиной D_b) хорошо описывает экспериментальные данные для cd -фазы как кремния, так и германия. При этом уравнение состояния (5) с параметрами межатомного потенциала пластичного типа (т.е. с глубиной D_s) дают значения давления, много меньшие экспериментальных данных.

Что касается уравнения состояния для β -Sn структуры (tin-фаза) и гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структуры кремния и германия, то оказалось, что эти металлизированные фазы также описываются уравнением состояния (5), но с параметрами межатомного потенциала пластичного типа (т.е. с D_s). При этом значение координаты минимума потенциала (1) r_0 для β -Sn и ГПУ-структур определялось исходя из известной зависимости межатомного расстояния от структуры кристалла [24, С. 141]: если при полиморфном превращении величина первого координационного числа k_n возрастает в последовательности 3 (структура A9) \rightarrow 4(A4) \rightarrow 6(A5) \rightarrow 8(A2) \rightarrow 12(A1),

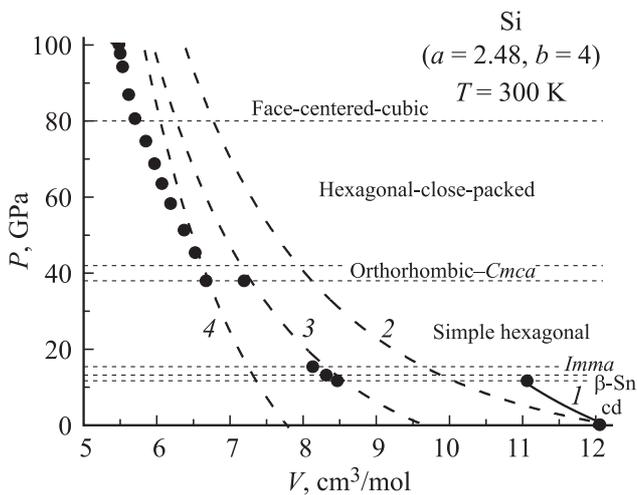


Рис. 3. Уравнение состояния разных полиморфных модификаций кремния. Точки — экспериментальные данные [3] (см. рис. 8 указанной работы). Горизонтальными штриховыми линиями показаны барические границы для различных фаз кремния (см. табл. 1 в [5]). Линии — наши расчеты изотермы $T = 300$ К: 1 и 2 — уравнения для cd -Si, полученные из потенциала упругого и пластичного типа (см. рис. 1); 3 и 4 — уравнения для структуры β -Sn и ГПУ-структуры, полученные с потенциалом пластичного типа и со значениями r_0 из формулы (17).

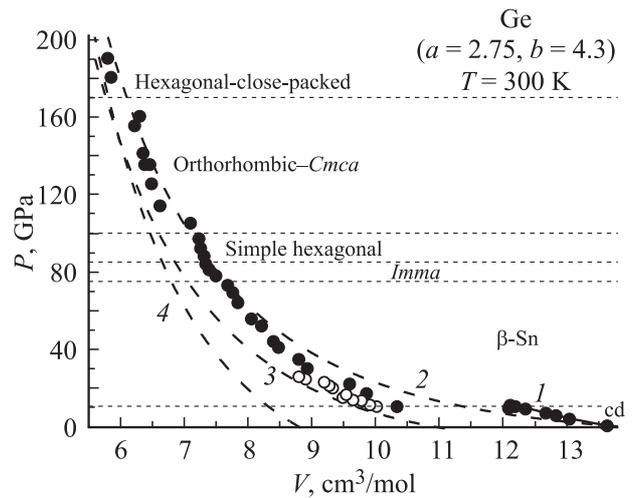


Рис. 4. Уравнение состояния разных полиморфных модификаций германия. Символы — экспериментальные данные: темные кружки — результаты [7] (см. рис. 3 указанной работы), светлые кружки — данные для структуры β -Sn из работы [2] (см. рис. 1 в ней). Горизонтальными штриховыми линиями показаны барические границы для различных фаз германия (см. табл. 1 в [5]). Линии — наши расчеты изотермы $T = 300$ К: 1 и 2 — уравнения для cd -Ge, полученные из потенциала упругого и пластичного типа (см. рис. 2); 3 и 4 — уравнения для структуры β -Sn и ГПУ-структуры, полученные с потенциалом пластичного типа и со значениями r_0 из формулы (18).

то длина межатомной связи возрастает в последовательности $1.00 \rightarrow 1.02 \rightarrow 1.09 \rightarrow 1.11 \rightarrow 1.14$.

Для структуры β -Sn и ГПУ-структуры первое координационное число и коэффициент упаковки равны [24, С. 167]: $k_n = 6, k_p = 0.524$ и $k_n = 12, k_p = 0.7405$ соответственно. Отсюда для координаты минимума межатомного потенциала получим для кремния

$$r_0(k_n = 6) = 0.25123 \text{ nm}, \quad r_0(k_n = 12) = 0.26276 \text{ nm}, \quad (17)$$

для германия

$$r_0(k_n = 6) = 0.26181 \text{ nm}, \quad r_0(k_n = 12) = 0.27382 \text{ nm}. \quad (18)$$

На рис. 3 и 4 показаны зависимости $P(V)$ для различных полиморфных модификаций кремния и германия. Горизонтальными штриховыми линиями показаны барические границы для различных полиморфных фаз из обзора [5] (см. табл. 1 в [5]):

для кремния (давление фазового перехода P_t указано в скобках в ГПа)

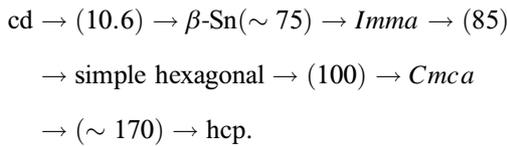
$$\begin{aligned} cd &\rightarrow (11.7) \rightarrow \beta\text{-Sn} \rightarrow (13.2) \rightarrow Imma \rightarrow (15.4) \\ &\rightarrow \text{simple hexagonal} \rightarrow (38) \rightarrow Cmca \rightarrow (42) \\ &\rightarrow hcp \rightarrow (79-80) \rightarrow fcc, \end{aligned}$$

Таблица 3. Значения параметров для кремния, рассчитанные при $T = 300$ К

Параметр	cd-Si ($P = 0$)	cd-Si (P_t)	tin-Si (P_t)	ΔX	$\Delta X/X(\text{cd-Si}), \%$
$V, \text{cm}^3/\text{mol}$	12.15	11.00	8.56	-2.44	-22.2
Θ, K	842.96	930.80	702.44	-228.36	-24.5
γ	0.9963	0.9959	0.9951	-0.0008	-0.08
q	0.0037	0.0041	0.0049	0.0008	20.3
z	1.0037	1.0041	1.0049	0.0008	0.08
B_T, GPa	95.581	142.028	120.951	-21.077	-14.8
$B'(P)$	4.168	3.814	3.756	-0.058	-1.5
$\alpha_p, 10^{-6} \text{K}^{-1}$	14.97	10.32	18.67	8.35	80.9
$C_v/(Nk_B)$	2.099	1.947	2.335	0.388	19.9
$C_p/(Nk_B)$	2.108	1.953	2.348	0.395	20.2
$C'_v(P), 10^{-3} \text{GPa}^{-1}$	-15.091	-11.331	-9.376	1.955	-17.2
$\alpha'_p(P), 10^{-8} (\text{K} \cdot \text{GPa})^{-1}$	-60.4	-26.5	-50.1	-23.6	89.3
$\alpha_p B_T, 10^{-3} \text{GPa/K}$	1.4	1.5	2.3	0.8	54.1

Примечание. $P_t = 11.7 \text{ GPa}$; $\Delta X = X(\text{tin-Si}) - X(\text{cd-Si})$ — изменение параметра X при ФП $\text{cd} \rightarrow \text{tin}$; $\Delta X/X(\text{cd-Si})$ — относительное (приведенное к значению для cd -фазы при P_t) изменение параметра X при ФП $\text{cd} \rightarrow \text{tin}$. Здесь $C'_v(P) = (\partial C_v / \partial P)_T \cdot 1 / (Nk_B)$.

для германия



Линиями показаны наши расчеты изотермы $T = 300$ К: 1 и 2 — уравнения для cd -фазы, полученные из потенциала упругого и пластичного типа (рис. 1 и 2); 3 и 4 — уравнения для структуры $\beta\text{-Sn}$ и ГПУ-структуры, полученные с потенциалом пластичного типа со значениями r_0 из формулы (17) для кремния и из формулы (18) для германия.

Как видно из рис. 3 и 4, полученные нами зависимости достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными [3] для Si и [2,7] для Ge. Расчеты изотермы $T = 300$ К для структуры $\beta\text{-Sn}$ и ГПУ-структуры с потенциалом упругого типа и с соответствующими данным структурам значениями r_0 показали, что получаемые величины давления много больше экспериментальных данных.

Таким образом, на основе полученных результатов можно сделать вывод, что при барической металлизации кремния и германия происходит уменьшение глубины парного межатомного потенциала от D_b до D_s . Использование указанных в табл. 1 и 2 значений глубины потенциала и соответствующих структуре кристалла значений координаты минимума потенциала (1) позволяет получить уравнение состояния различных полиморфных модификаций как для кремния, так и для германия.

5. Изменение свойств кремния и германия при переходе $\text{cd} \rightarrow \text{tin}$

Рассчитав зависимость $P(V)$ и зависимость какого-либо параметра $X(V)$ вдоль определенной изотермы,

можно получить барическую зависимость данного параметра $X(P)$ вдоль этой же изотермы. На рис. 5–7 показаны полученные таким путем изотермические (при 300 К) зависимости от давления для следующих функций: изотермического модуля упругости $B_T(P)$ (в GPa), производной модуля упругости по давлению $B'(P) = (\partial B_T / \partial P)_T$ (рис. 5), удельных значений изохорной $C_v/(Nk_B)$ и изобарной $C_p/(Nk_B)$ теплоемкостей (рис. 6), коэффициента теплового расширения α_p (рис. 7). Для германия зависимости данных функций имеют аналогичный вид.

В табл. 3 и 4 представлены рассчитанные при 300 К с помощью выражений (2)–(9) значения решеточных свойств и их барических производных как при $P = 0$, так и в области ФП $\text{cd} \rightarrow \text{tin}$, т. е. при давлении $P_t = 11.7$

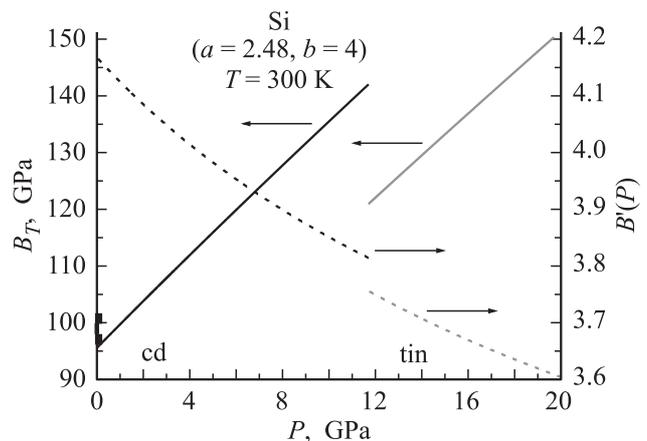


Рис. 5. Рассчитанные изотермические (300 К) зависимости от давления для кремния: сплошные линии $B_T(P)$ — модуль упругости, штриховые линии $B'(P)$ — производная модуля упругости по давлению. Экспериментальные оценки данных параметров для cd-Si при $T = 300$ К и $P = 0$ лежат в следующих интервалах: $B_T = 97.08$ [19]– 100.75 GPa [26] (точки на левой оси), $B'(P)_0 = 4.1$ [23, 24]– 4.72 [26].

Таблица 4. Значения параметров для германия, рассчитанные при $T = 300$ К

Параметр	cd-Ge ($P = 0$)	cd-Ge (P_t)	tin-Ge (P_t)	ΔX	$\Delta X/X(\text{cd-Ge}), \%$
$V, \text{cm}^3/\text{mol}$	13.75	12.28	9.66	-2.62	-21.3
Θ, K	477.89	538.15	430.82	-107.33	-19.95
γ	1.0470	1.0466	1.0462	-0.0004	-0.04
q	0.0030	0.0034	0.0038	0.0004	10.9
z	1.0530	1.0534	1.0538	0.0004	0.03
B_T, GPa	72.934	116.546	109.292	-7.254	-6.2
$B'(P)$	4.361	3.933	3.908	-0.025	-0.65
$\alpha_p, 10^{-6} \text{K}^{-1}$	23.15	15.72	22.46	6.74	42.7
$C_v/(Nk_B)$	2.667	2.586	2.726	0.140	5.4
$C_p/(Nk_B)$	2.687	2.598	2.745	0.147	5.7
$C'_v(P), 10^{-3} \text{GPa}^{-1}$	-8.905	-6.814	-4.939	1.876	-27.5
$\alpha'_p(P), 10^{-8} (\text{K} \cdot \text{GPa})^{-1}$	-114.424	-43.762	-63.897	-20.135	46.0
$\alpha_p B_T, 10^{-3} \text{GPa/K}$	1.7	1.8	2.5	0.6	34.0

Примечание. $P_t = 10.6 \text{ GPa}$; ΔX — разность параметров при ФП $\text{cd} \rightarrow \text{tin}$; $\Delta X/X(\text{cd-Ge})$ — относительное (приведенное к значению для cd -фазы при P_t) изменение параметра при ФП $\text{cd} \rightarrow \text{tin}$. Здесь $C'_v(P) = (\partial C_v / \partial P)_T \cdot 1/(Nk_B)$.

(для Si) и 10.6 GPa (для Ge). Экспериментальные оценки данных параметров для cd -фазы при $T = 300 \text{ K}$ и $P = 0$ равны cd-Si :

$B_T = 97.08$ [19]– 100.75 GPa [26] (см. точки на левой оси рис. 5),

$B'(P)_0 = 4.1$ [23,24]– 4.72 [26],

$\alpha_p = 7.62 \cdot 10^{-6}$ [27]– $8.76 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [23];

cd-Ge :

$B_T = 72.43$ [19]– 77.2 GPa [21],

$B'(P)_0 = 3.0$ [2]– 4.55 [26],

$\alpha_p = 17.1 \cdot 10^{-6}$ [28]– $17.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [29].

Экспериментальные значения параметров при ФП $\text{cd} \rightarrow \text{tin}$ следующие: объем кремния $V(\text{cd}) = 18.15 \text{ \AA}^3/\text{atom} = 10.93 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V(\text{tin}) = 13.96 \text{ \AA}^3/\text{atom} = 8.41 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [4,6]; относительные скачки объема

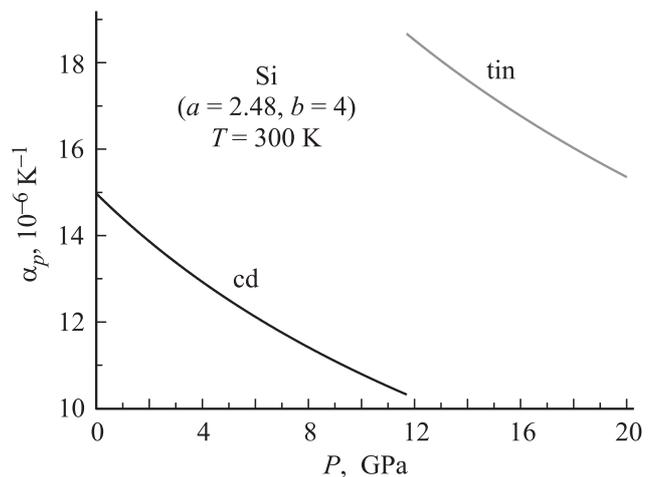


Рис. 7. Рассчитанные изотермические (300 K) зависимости коэффициента теплового расширения кремния от давления в области фазового перехода $\text{cd} \rightarrow \text{tin}$ ($P_t = 11.7 \text{ GPa}$). Экспериментальные оценки данного параметра для cd-Si при $T = 300 \text{ K}$ и $P = 0$ лежат в интервале $\alpha_p = 7.62 \cdot 10^{-6}$ [27]– $8.76 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [23].

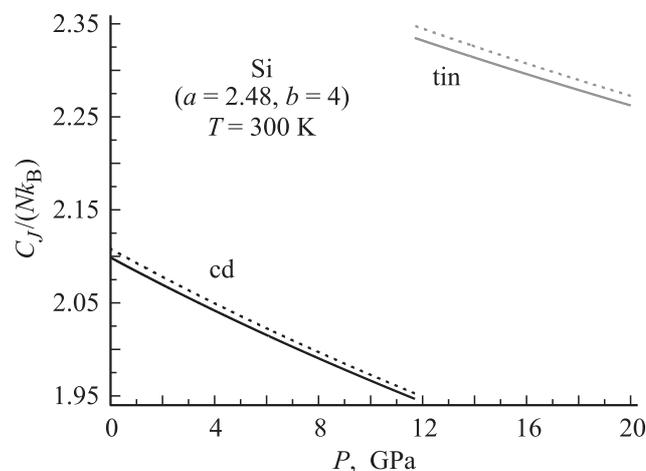


Рис. 6. Рассчитанные изотермические (300 K) барические зависимости удельной теплоемкости для кремния в области фазового перехода $\text{cd} \rightarrow \text{tin}$: сплошные линии — $C_v/(Nk_B)$, штриховые — $C_p/(Nk_B)$.

при ФП $\text{cd} \rightarrow \text{tin}$ $\Delta V/V(\text{cd}) = 21.0 \pm 0.1\%$ для кремния [4,5], $\Delta V/V(\text{cd}) = 18.9 \pm 0.7\%$ для германия [2,5]. Величины из табл. 3 и 4 лежат достаточно близко к этим данным.

Вместе с тем расчеты модуля упругости B_T и его производной по давлению $B'(P)$ для кремния, представленные в работах [6,8,9,12], показывают увеличение этих величин при ФП $\text{cd} \rightarrow \text{tin}$. Из наших же расчетов, как это видно из рис. 5 и табл. 3, следует уменьшение величины B_T на 14.8% , а функции $B'(P)$ — на 1.5% . Это расхождение может указывать на неточность нашей методики, но может быть также связано с точностью методов расчета, используемых в [6,8,9,12]. Так, например,

диффузионный метод Монте-Карло [6,12] для области ФП $\text{cd} \rightarrow \text{tin}$ дает следующие значения параметров.

cd-Si :

$$B_T = 98.0 \pm 7 \text{ GPa} [12], B'(P) = 4.6 \pm 0.6 [6] = 4.0 - 5.2,$$

tin-Si :

$$B_T = 98.6 \pm 12 \text{ GPa} [12], B'(P) = 4.6 [6].$$

Экспериментальные значения для cd-Si при $T = 300 \text{ K}$ и $P_t = 11.7 \text{ GPa}$ равны $B_T = 99.2 [6], 97.9 \pm 0.1 [8], 99.0 \text{ GPa} [12], B'(P) = 4.11 [6], 4.24 [8]$.

Экспериментальных данных для cd-Ge при $T = 300 \text{ K}$ и $P_t = 10.6 \text{ GPa}$ пока нет, как нет их и для tin -фазы кремния и германия. Поэтому вопрос о корректности той или иной теоретической методики расчета применительно к ФП $\text{cd} \rightarrow \text{tin}$ пока открыт.

6. Выводы

1. При использовании корректной функциональной зависимости для температуры Дебая $\Theta(V/V_0)$ и самоогласованно определенных параметров парного межатомного потенциала Ми-Леннарда-Джонса (1) можно в рамках сравнительно простой методики (без подгонных параметров) рассчитать уравнение состояния и барическую зависимость решеточных свойств для кремния и германия.

2. При барической металлизации кремния и германия происходит уменьшение глубины парного межатомного потенциала от D_b до D_s . Использование данных значений глубины потенциала и соответствующих структуре значений координаты минимума потенциала (1) позволяет получить уравнение состояния различных полиморфных модификаций как кремния, так и германия.

3. Уменьшение глубины межатомного потенциала от D_b до D_s указывает на возбуждение атомов и их переход на более высокий энергетический уровень. Переход от D_b до D_s свидетельствует о том, что барическая металлизация кремния и германия является таким же необратимым процессом, как и пластическая деформация или наноструктурирование кристалла. Поэтому после снятия давления при $T = 300 \text{ K}$ металлизированное состояние не возвращается в исходную cd -фазу с ковалентной связью. В связи с этим для получения алмазной структуры из барически металлизированного состояния необходимо его прогреть при $P = 0$ и высоких (500–900 K) температурах [1–5].

4. Получены барические зависимости решеточных свойств для cd - и tin -фаз кремния и германия. Из расчетов изотермы 300 K следует, что при ФП $\text{cd} \rightarrow \text{tin}$ скачком увеличиваются параметры $q, z, \alpha_p, C_v, C_p, |\alpha'_p(P)|, \alpha_p B_T = (\partial P / \partial T)_V$ и скачком уменьшаются $\Theta, \gamma, B_T, B'(P), |C'_v(P)|$. При этом наибольшее изменение претерпевает коэффициент теплового расширения: на 80.9% для Si и на 42.7% для Ge.

5. Ранее в рамках данной модели удалось получить хорошее согласие с экспериментом для ОЦК-железа [16] и cd -фазы алмаза [30]. Поэтому полученные здесь результаты для Si и Ge указывают на то, что это не „случайное удачное совпадение результатов расчета с экспериментальными данными“.

Автор выражает благодарность Э.Н. Ахмедову, Н.Ш. Газановой, З.М. Сурхаевой и М.М. Гаджиевой за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

Список литературы

- [1] J.Z. Ни, L.D. Merkle, C.S. Menoni, I.L. Spain. Phys. Rev. B **34**, 7, 4679 (1986).
- [2] C.S. Menoni, J.Z. Ни, I.L. Spain. Phys. Rev. B **34**, 1, 362 (1986).
- [3] S.J. Duclos, Y.K. Vohra, A.L. Ruoff. Phys. Rev. B **41**, 17, 12021 (1990).
- [4] M.I. McMahon, R.J. Nelmes, N.G. Wright, D.R. Allan. Phys. Rev. B **50**, 2, 739 (1994).
- [5] A. Mujica, A. Rubio, A. Muñoz, R.J. Needs. Rev. Mod. Phys. **75**, 3, 863 (2003).
- [6] R.G. Hennig, A. Wadehra, K.P. Driver, W.D. Parker, C.J. Umrigar, J.W. Wilkins. Phys. Rev. B **82**, 1, 014101 (2010).
- [7] X.-J. Chen, C. Zhang, Y. Meng, R.-Q. Zhang, H.-Q. Lin, V.V. Struzhkin, H.-K. Mao. Phys. Rev. Lett. **106**, 13, 135502 (2011).
- [8] R. Maezono, N.D. Drummond, A. Ma, R.J. Needs. Phys. Rev. B **82**, 18, 184108 (2010).
- [9] S.L. Qiu, P.M. Marcus. Eur. Phys. J. B **81**, 411 (2011).
- [10] B.D. Malone, M.L. Cohen. Phys. Rev. B **86**, 5, 054101 (2012).
- [11] S.D. Crockett, G. De Lorenzi-Venneri, J.D. Kress, S.P. Rudin. J. Phys.: Conf. Ser. **500**, 032006 (2014).
- [12] S. Soreila, M. Casula, L. Spanu, A.D. Corso. Phys. Rev. B **83**, 7, 075119 (2011).
- [13] М.Н. Магомедов. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. Физматлит, М. (2010). 544 с.
- [14] М.Н. Магомедов. ФТТ **45**, 1, 33 (2003).
- [15] L.A. Girifalco. Statistical physics of materials. J. Wiley and Sons, Ltd, N.Y. (1973). 362 p. [Л. Жирифалько. Статистическая физика твердого тела. Мир, М. (1975). 383 с.].
- [16] М.Н. Магомедов. ЖТФ **85**, 11, 48 (2015).
- [17] М.Н. Магомедов. ЖНХ **49**, 12, 2057 (2004).
- [18] А.Ф. Гончаров. УФН **152**, 2, 317 (1987).
- [19] И.В. Александров, А.Ф. Гончаров, А.Н. Зисман, С.М. Стишов. ЖЭТФ **93**, 8, 680 (1987).
- [20] С.М. Стишов. Письма в ЖЭТФ **71**, 1, 25 (2000).
- [21] H. Kittel. Introduction to solid state physics. J. Wiley and Sons, Ltd, N.Y. (1976). 608 p. [Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 792 с.].
- [22] М.Н. Магомедов. ЖТФ **83**, 12, 87 (2013).
- [23] T.C. Pandya, N.A. Thakar, A.D. Bhatt. J. Phys.: Conf. Ser. **377**, 012097 (2012).
- [24] С.С. Баданов. Структурная химия. Факты и зависимости. Диалог-МГУ, М. (2000). 292 с.
- [25] T.H. Kwon, S.C. Kim. Physica B **205**, 3, 331 (1995).
- [26] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [27] С.И. Новикова. Тепловое расширение твердых тел. Наука, М. (1974). 294 с.
- [28] С.В. Станкус, Р.А. Хайрулин, П.В. Тягельский. Теплофизика высоких температур **37**, 4, 559 (1999).
- [29] G.A. Slack, S.F. Bartram. J. Appl. Phys. **46**, 1, 89 (1975).
- [30] М.Н. Магомедов. В сб.: Деформация и разрушение материалов и наноматериалов. Материалы VI Междунар. конф. ИМЕТ РАН, М. (2015). С. 69; http://files.imetran.ru/SbornikDFMN/Sbornik_DFMN2015.pdf